



REÇU 09 JUIL. 2004

OMPI PCT

FR 02/0709

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 31 MARS 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W /260899

REMISE DES PIÈCES DATE 3 AVRIL 2003 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT 0304157 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE - 3 AVR. 2003 PAR L'INPI		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE MEKKI Boualem RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle Centre de Recherches de Lyon BP 62 69192 SAINT-FONS CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) R 03037			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie <input type="checkbox"/>			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date ____/____/____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Composition réticulable pour électrolyte de batterie			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA CHIMIE	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN		
Code APE-NAF		
Adresse		26, Quai Alphonse Le Gallo	
Rue			
Code postal et ville		92512 BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX	
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75200 Paris Cedex 03
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



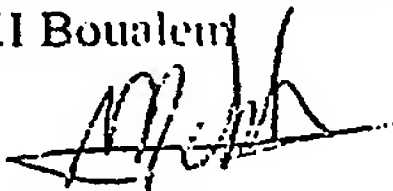
REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DD 540 VI / 210399

REMISE DES PIÈCES DATE LIEU N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI		1. NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE MEKKI Boualem RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle Centre de Recherches de Lyon BP 62 69192 SAINT-FONS CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) R 03037			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2. NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date ____ / ____ / ____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date ____ / ____ / ____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date ____ / ____ / ____	
3. TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Composition réticulable pour électrolyte de batterie.			
4. DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____ / ____ / ____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____ / ____ / ____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5. DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA CHIMIE	
Prénoms			
Forme juridique		SAS	
N° SIREN		
Code APE-NAF		
Adresse	Rue	26, Quai Alphonse Le Gallo	
	Code postal et ville	92512	BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE 3 AVRIL 2003 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT 0304157 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 260899	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>			R 03037		
<input checked="" type="checkbox"/> MANDATAIRE					
Nom			MEKKI		
Prénom			Boualem		
Cabinet ou Société			RHODIA SERVICES		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			11909		
Adresse	Rue	Direction de la Propriété Industrielle Centre de recherches de Lyon - BP 62			
	Code postal et ville	69192	SAINT-FONS CEDEX		
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			04.72.89.65.34		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			04.72.89.69.68		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>					
<input checked="" type="checkbox"/> INVENTEUR (S)					
Les inventeurs sont les demandeurs			<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
<input checked="" type="checkbox"/> RAPPORT DE RECHERCHE			Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé			<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance			Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non		
<input checked="" type="checkbox"/> RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES			Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)</i> :		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
<input checked="" type="checkbox"/> SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) MEKKI Boualem			VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI D. GIRAUD		

RENISE DES PIÈCES DATE LIEU 0304159 N° D'ENREGISTREMENT 3 AVRIL 2003 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)		R 03037	
6 MANDATAIRE			
Nom		MEKKI	
Prénom		Boualem	
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		11909	
Adresse	Rue	Direction de la Propriété Industrielle Centre de recherches de Lyon - BP 62	
	Code postal et ville	69192	SAINT-FONS CEDEX
N° de téléphone (facultatif)		04.72.89.65.34	
N° de télécopie (facultatif)		04.72.89.69.68	
Adresse électronique (facultatif)			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) MEKKI Boualem 		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	

Composition réticulable pour électrolyte de batterie

Le domaine de la présente invention concerne le domaine des batteries et
5 des électrolytes polymères pour batteries et plus particulièrement le domaine des
batteries au lithium.

Plus précisément, la présente invention a pour objet une nouvelle
composition polymérisable et/ou réticulable pour électrolyte de batterie, un nouvel
électrolyte polymère obtenu par polymérisation et/ou réticulation de cette nouvelle
10 composition ainsi qu'une nouvelle batterie polymère.

Historiquement, les batteries au plomb ont été les plus couramment
utilisées. Cependant, la technologie au plomb avait de nombreux inconvénients
liés au poids des batteries, à la fragilité en cours de fonctionnement ainsi qu'à
l'utilisation d'un liquide corrosif. Ceci a conduit au développement de batteries
15 alcalines dont les électrodes étaient soit à base de nickel et de cadmium
(batteries nickel-cadmium), soit à base d'oxyde de nickel et de zinc (batteries
zinc-nickel), soit à base d'oxyde d'argent couplé à du zinc, du cadmium ou du fer
(batteries à l'oxyde d'argent). Toutes ces technologies utilisent une solution de
potasse comme électrolyte et présentent comme inconvénient majeur une densité
20 d'énergie massique faible au regard des besoins liés au développement des
équipements portables. C'est ainsi que les fabricants ont développés une
nouvelle filière basée sur des batteries au lithium utilisant une électrode négative
à base de lithium métallique (d'où l'appellation batterie « lithium-métal »).
Cependant, les problèmes liés à une mauvaise reconstitution de l'électrode
25 négative de lithium au cours des charges successives a vite débouchés sur un
nouveau type d'électrode négative à base de carbone, utilisé comme composé
d'insertion du lithium (d'où l'appellation batterie « lithium-ion »).

Pour les batteries au lithium, le principe de fonctionnement se résume de la
manière suivante :

30 Au cours de la charge électrochimique, les ions de métal de transition du
matériau d'électrode positive sont oxydés, ce qui induit la désintercalation du
lithium. La circulation des électrons est imposée dans le circuit extérieur et une
quantité équivalente molaire d'ions lithium traversent l'électrolyte qui est un
conducteur ionique et isolant électronique. Ceci permet l'intercalation du lithium à
35 l'électrode négative. Lors de la décharge de la batterie, c'est-à-dire en cours
d'utilisation, c'est le phénomène inverse qui s'opère spontanément.

Dans les batteries, le conducteur ionique ou électrolyte, qui sépare les
électrodes, est un élément clé. D'une part, son état, liquide, solide ou gélifié

affecte la sûreté du système et d'autre part, sa conductivité détermine la gamme de température de fonctionnement. Des électrolytes liquides à base de carbonates sont couramment utilisés. Cependant, ils ne présentent pas les conditions optimums de sécurité liées à la manipulation d'un liquide corrosif. En effet, ce type de batterie peut-être le siège d'incidents tels qu'un emballement thermique conduisant à la formation de gaz, augmentant ainsi la pression interne de la batterie et le risque d'explosion. C'est pour cette raison que des normes strictes de sécurité imposent aux fabricants l'usage de boîtiers sophistiqués, augmentant ainsi le prix de revient d'une unité.

10 Afin de palier à cet inconvénient majeur, l'industrie des batteries a développé une nouvelle technologie basée sur des électrolytes polymères solides à anode de lithium, d'où l'appellation de « batterie lithium-polymère ». Du fait de son caractère solide et sous forme de film, ce nouveau type d'électrolyte permet le développement de batterie plus sûre et ayant une grande variété de formes. La
15 faible épaisseur des films constitués permet une augmentation du rendement énergétique à faible densité de courant. L'un des premiers « polymères secs » étudié a été le polyoxyéthylène pour des applications de transport. Cependant, l'un des inconvénients majeurs de ce type de polymère est lié aux faibles niveaux de conductivités de ce type de polymère pour une utilisation à température
20 ambiante et à fortiori aux basses températures. L'industrie des batteries est donc à la recherche de nouveaux électrolytes polymères ayant des niveaux de conductivité suffisante pour une utilisation dans une gamme de température adaptée allant de -20° à $+80^{\circ}\text{C}$.

 Les professionnels concernés ont donc cherché à mettre au point de
25 nouveaux électrolytes polymères. A titre illustratif, la demande international WO2000/25323 décrit une composition réticulable pour former un électrolytes polymère de batterie comprenant un polyorganosiloxane (POS) constitué de groupements polyoxyéthylènes ou de groupements carbonates cycliques ayant au moins deux SiH réactifs, un réticulant POS ayant au moins deux groupements
30 réactifs de type alcényle (SiVi), un catalyseur d'hydrosilylation et un sel électrolyte. Cette composition est réticulée thermiquement par chauffage entre 70 et 100°C pendant une durée d'environ 6 heures pour obtenir un polymère électrolyte. Cette référence ne présente pas de composition comprenant un POS fonctionnalisé à la fois par des groupements polyéthers et vinyliques réticulé par
35 un POS à fonction SiH en présence d'un catalyseur d'hydrosilylation et d'un sel électrolyte. Cette variante technologique est souhaitable pour l'industrie du domaine considéré car elle ouvre la voie à de nouveaux électrolytes polymères.

En effet, l'industrie du domaine considérée est dans l'attente de nouvelles compositions pour électrolyte de batterie permettant d'obtenir des polymères électrolytes ayant des niveaux suffisants de conductivité pour une utilisation dans une gamme de température adaptée allant de -20° à +80°C

5

L'objectif principal de la présente invention est donc de proposer une nouvelle composition polymérisable et/ou réticulable pour électrolyte polymère de batterie permettant d'obtenir des polymères électrolytes ayant des niveaux suffisants de conductivité pour une utilisation dans une gamme de température adaptée allant de -20° à +80°C.

10

L'invention vise également l'obtention d'un électrolyte polymère solide par polymérisation et/ou réticulation de la composition selon l'invention.

L'invention a aussi pour but de fournir une batterie polymère et plus particulièrement une batterie lithium polymère.

15

Ces objectifs parmi d'autres sont atteints par la présente invention qui concerne une composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie comprenant :

20

a) au moins un au moins un polyorganosiloxane (POS) (A) présentant, par molécule, au moins deux groupements alcényles, en C2-C6 liés au silicium et au moins un groupement directement lié à un atome de silicium comprenant une fonction éther de polyoxyalkylène (Poa);

b) au moins un polyorganosiloxane (POS) (B) présentant, par molécule, au moins deux atomes d'hydrogène liés au silicium ;

25

c) une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur d'hydrosilylation (C) ; et

d) au moins un sel électrolyte (D).

30

L'expression « composition polymérisable et/ou réticulable » signifie que la composition selon l'invention a une aptitude à polymériser et/ou réticuler à température ambiante ou à la chaleur par des réactions de polyaddition, essentiellement par réaction de groupements hydrogéo-silylés (SiH) sur des groupements alkényl-silylés. La réaction d'hydrosilylation entre ces motifs réactifs silicones conduit à la formation de liaisons $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ conduisant à la formation de réseaux.

35

Par quantité efficace d'au moins un catalyseur d'hydrosilylation (C), on entend, au sens de l'invention, la quantité suffisante pour amorcer la polymérisation et/ou réticulation. Cette quantité doit être la plus faible possible

afin de permettre une meilleure conservation dans le temps de la composition. Tout catalyseur susceptible d'initier une réaction de polyaddition pourra convenir. Par exemple, on peut citer les catalyseurs à base de platine, de ruthénium ou de rhodium. Les catalyseurs à base de platine sont particulièrement adaptés à ce type de réaction et sont décrits dans les brevets US 2 823 218, US 2 970 150, US 3 775 452, FR 2825709 et FR 2801887.

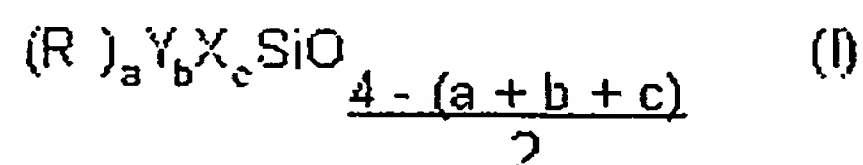
Classiquement, les réactions d'hydrosilylation permettant aux silicones de réticuler sont catalysées par des catalyseurs au platine (voir par exemple les brevets US 2 823 218, US 2 970 150). En pratique, la plupart des réactions industrielles d'hydrosilylation sont catalysées par la solution de Karstedt qui est constituée par des complexes de platine au degré d'oxydation 0. La formule générale du complexe de Karstedt est $Pt_2(tétraméthyldivinylsiloxane)_3$. Ce catalyseur usuel et son obtention sont décrits dans le brevet US 3 775 452. D'autres catalyseurs utilisés selon l'invention sont à base de complexes de platine et sont décrits dans les demandes de brevet FR 2825709 et FR 2801887.

D'une manière préférée, les proportions des POS (A) et POS (B) sont telles que le rapport du nombre des atomes d'hydrogène liés au silicium dans le POS (B) sur le nombre de radicaux alcényles apportés par le POS (A) est compris entre 0,4 et 10.

Selon un mode particulier de l'invention, la fonction éther de polyoxyalkylène (Poa) du (POS) (A) est de type éther de polyoxyéthylène et/ou éther de polyoxypropylène.

Des compositions polymérisables et/ou réticulables par polyaddition pour électrolyte de batterie préférées dans le cadre de la présente invention sont celles dont le POS (A) est un POS multifonctionnel comprenant :

- a) par molécule au moins deux fonctions alcényles ;
- b) au moins deux motifs semblables ou différents de formule (I) :



dans laquelle :

- les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbones, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 8 atomes de carbone, un radical alkoxyle et un radical phényle;

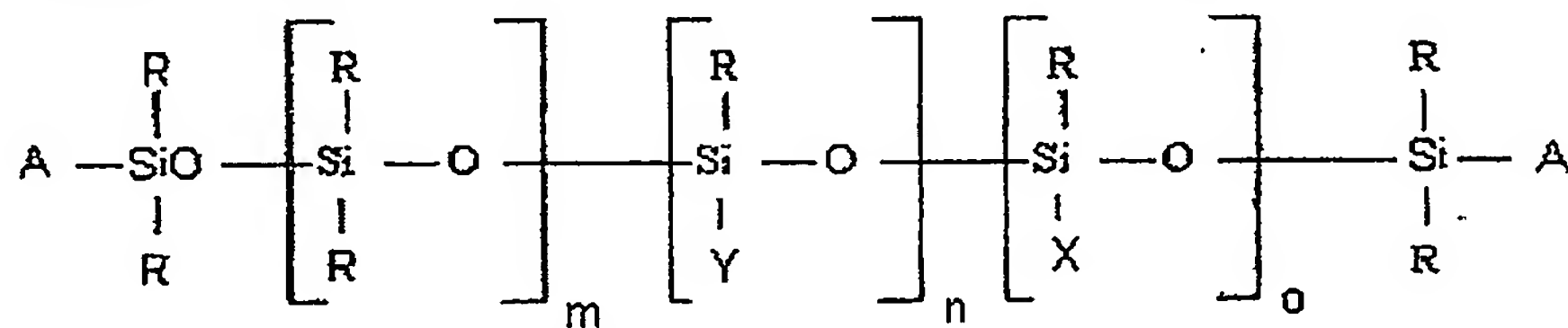
- les symboles Y, identiques ou différents, représentent chacun un groupement R¹-Poa où le symbole R¹ représente un radical comprenant de 2 à 50 atomes de carbone et le symbole Poa représente un groupement de type éther de polyoxyalkylène, de préférence polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène;
- les symboles X, identiques ou différents, représentent chacun une fonction alcényles, en C2-C6 liés au silicium, de préférence vinyle ou allyle ;
- les symboles a et b sont des nombres, identiques ou différents, pouvant prendre comme valeur 0, 1, 2 ou 3.
- le symbole c est 0 ou 1; et
- la somme a + b + c étant différente de zéro et ≤ 3 ; et

c) éventuellement au moins un motif siloxyle de formule R_kSiO_{(4-k)/2}, le symbole R ayant la même définition que ci-dessus et k est un nombre compris entre 1 et 3.

Les groupements (-R¹-Poa) sont avantageusement choisis parmi les groupements suivants:

-(CH₂)₃-O-(CH₂CH₂-O)_m-CH₃ ; -(CH₂)₂-O-(CH₂CH₂-O)_m-CH₃ ;
 -(CH₂)₃-O-(CH(CH₃)-CH₂-O)_m-CH₃ et -(CH₂)₂-O-(CH(CH₃)-CH₂-O)_m-CH₃
 avec m ≤ 14 et de préférence compris entre 6 et 12.

Des compositions particulièrement préférées dans le cadre de la présente invention sont celles dont le POS (A) est un copolymère essentiellement linéaire statistique, séquencé ou à bloc, de formule générale moyenne (II) suivante :



et pouvant comporter des motifs de formule RSiO_{3/2} (T) (le % de motifs T maximum sera déterminé de manière à ce que la composition reste sous une forme liquide),
 formule dans laquelle :

- les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbones, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 8 atomes de carbone, un radical alkoxy et un radical phényle ;
- les symboles Y, identiques ou différents, représentent chacun un groupement R¹-Poa où le symbole R¹ représente un radical comprenant de 2 à 50 atomes de carbone et le symbole Poa représente un groupement de

type éther de polyoxyalkylène, de préférence éther de polyoxyéthylène et/ou éther de polyoxypropylène ;

- les symboles X, identiques ou différents, représentent chacun une fonction alcényles, en C2-C6 liés au silicium, de préférence vinyle ou allyle ;
- 5 - les symboles A, identiques ou différents, représentent chacun un symbole R, un symbole X ou un symbole Y, lesdits symboles ont les mêmes définitions que ci-dessus ;
- m est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 0 ;
- n est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 1 ; et
- 10 - o est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 2.

De manière avantageuse :

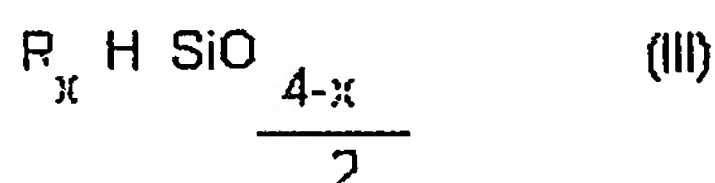
- m est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égal à 200, de préférence compris entre 10 et 100 et encore plus
- 15 préférentiellement compris entre 20 et 40;
- n est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 200 ; de préférence compris entre 10 et 100 et encore plus préférentiellement compris entre 20 et 40 ; et
- o est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 2 et inférieur ou
- 20 égale à 200, de préférence compris entre 5 et 50 et encore plus préférentiellement compris entre 5 et 20.

Selon un mode particulier de l'invention, le nombre de motif portant la fonction alcényle X est choisi de manière à ce que les fonctions alcényles X

25 comprise entre 0,5 et 5 %.

D'autres compositions polymérisables et/ou réticulables par polyaddition pour électrolyte de batterie préférées dans le cadre de la présente invention sont encore celles dont le POS (B) comprend:

- 30 a) au moins deux motifs semblables ou différents de formule (III)



formule dans laquelle :

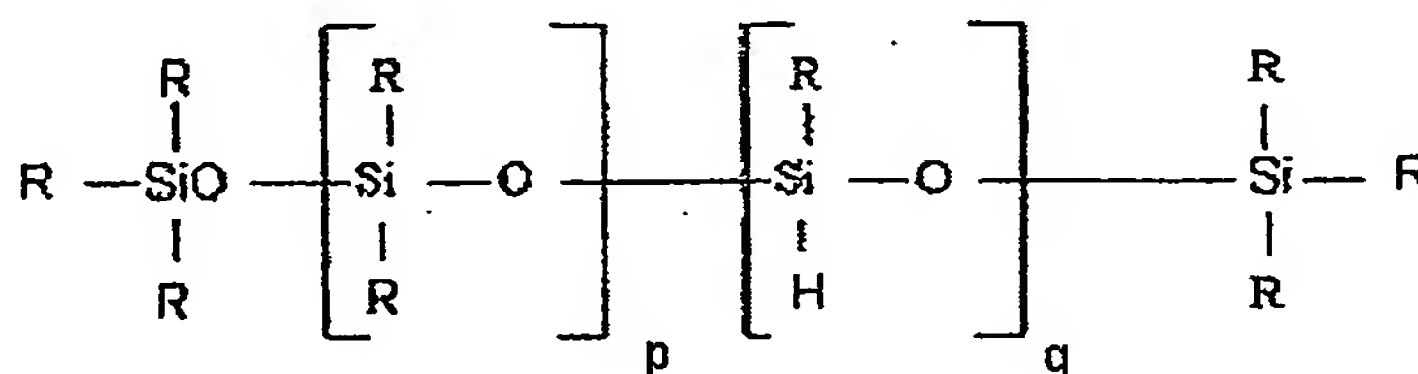
- les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un hydrogène, un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical

alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbones, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 8 atomes de carbone, et un radical phényle ; et

- x est un nombre compris entre 1 et 3 inclus ; et

- b) éventuellement au moins un motif siloxyle de formule $R_kSiO_{(4-k)/2}$, le symbole R ayant la même définition que ci-dessus et k est un nombre compris entre 1 et 3.

De manière avantageuse, le POS (B) est un copolymère essentiellement linéaire statistique, séquencé ou à bloc, de formule générale moyenne (IV) suivante :



formule dans laquelle :

- les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un hydrogène, un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbones, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 8 atomes de carbone, et un radical phényle ;
- p est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 0, de préférence compris entre 0 et 200; et encore plus préférentiellement compris entre 0 et 50 ; et
- q est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 2 et pouvant éventuellement être égal à 0, de préférence compris entre 0 et 200 et encore plus préférentiellement compris entre 0 et 50 ; avec comme condition que lorsque q=0 alors les deux groupements M terminaux sont porteurs d'un hydrogène directement lié à l'atome de silicium.

Selon une caractéristique remarquable de l'invention, le sel électrolyte (D) est constitué :

- d'un cation choisi parmi le groupe constitué par les entités suivantes : les cations métalliques, les ions ammoniums, les ions amidiniums et les ions guanidiums ; et
- d'un anion choisi parmi le groupe constitué par les entités suivantes : les ions chlorures, les ions bromures, les ions iodures, les ions perchlorates, les ions thiocyanates, les ions tétrafluoroborates, les ions nitrates, AsF_6^- , PF_6^- , les ions stéarylsulfonates, les ions trifluorométhanesulfonates, les

ions octylsulfonates, les ions dodécylbenzènesulfonates, $R^4SO_3^-$, $(R^4SO_2)(R^5SO_2)N^-$ et $(R^4SO_2)(R^5SO_2)(R^6SO_2)C^-$, dans chaque formule les radicaux R^4 , R^5 et R^6 sont identiques ou différents et représentent des groupements électro-attracteurs.

5

D'une manière avantageuse, les radicaux R^4 , R^5 et R^6 sont choisis parmi des groupements électro-attracteurs de type perfluoroaryle ou perfluoroalkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone.

Selon une variante de l'invention, le sel électrolyte (D) comprend un cation
10 métallique choisi parmi les métaux alcalins et alcalino-terreux des groupes 1 et 2 de la classification périodique [Chem. & Eng. News, vol 63, n°5, 26 du 4 Février 1985]. En particulier, le cation métallique est soit de type lithium soit choisi parmi les métaux de transition, par exemple le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, le calcium, le manganèse ou l'argent. Les sels électrolytes de type
15 lithium utiles selon l'invention peuvent être choisis parmi le groupe constitué par les composés suivants :

$LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $Li(C_2F_5SO_2)_2$ et un mélange de ces composés.

D'une manière préférentielle, la quantité de sel électrolyte de lithium de la
20 composition est définie de façon à ce que le ratio molaire O/Li soit compris entre 15 et 40, préférentiellement entre 10 et 30 et encore plus préférentiellement compris entre 20 et 25.

Bien que l'électrolyte selon l'invention soit un polymère solide après réticulation et/ou polymérisation, l'enseignement de l'invention ne se limite pas au
25 seul solide. En effet, on peut adjoindre à la composition un électrolyte organique (E) afin d'obtenir après réticulation et/ou polymérisation une forme liquide ou gélifiée. Le choix se portera de préférence sur les composés choisis parmi le groupe constitué du carbonate de propylène, carbonate d'éthylène, carbonate de diéthyle, carbonate de diméthyle, carbonate d'éthylméthyle, γ -butyrolactone, 1,3-
30 dioxolane, diméthoxyéthane, tétrahydrofurane, diméthyl sulfoxyde et polyéthylène glycol diméthyléther.

L'invention concerne également un électrolyte polymère pour batterie obtenu par polymérisation et/ou réticulation par voie de polyaddition (réaction d'hydrosilylation) de la composition polymérisable et/ou réticulable selon
35 l'invention décrite ci-dessus. Ladite polyaddition peut être éventuellement initiée par thermoactivation du catalyseur (C). Suivant le type de catalyseur utilisé pour initier la réaction, il peut être nécessaire de chauffer le milieu réactionnel à des températures supérieures à 65°C. On utilisera de préférence des températures

comprises entre 70 et 130°C. Le catalyseur (C) peut être mis en œuvre tel quel ou en solution dans un solvant. De façon générale, il suffit d'introduire dans le milieu réactionnel moins de 1000 ppm, de préférence moins de 100 ppm, mieux encore moins de 50 ppm de catalyseur (C) à base de platine calculé par rapport à la

5 masse totale du composé insaturé et du composé à motifs Si-H.

Les solvants utilisables pour les catalyseurs sont très nombreux et variés et sont choisis selon le catalyseur utilisé et les autres constituants de la composition ainsi préparée. En général, les solvants peuvent être les hydrocarbures aliphatiques (tels que pentane, hexane, heptane, pentaméthylheptane ou les

10 fractions de distillation du pétrole); les hydrocarbures aromatiques (tels que le benzène le toluène et les xylènes : ortho-xylène para-xylène et méta-xylène) ; les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques halogénés (tels que tétrachloroéthylène) ; ou les éthers (tels que le tétrahydrofuranne ou le dioxanne).

Généralement, le rapport molaire des insaturations aux liaisons Si-H varie

15 entre 1:100 et 10:1. La durée de réaction requise varie en fonction du type de catalyseur et la température utilisée pour la réaction.

La composition selon l'invention peut aussi comprendre des agents de renfort afin d'améliorer les propriétés mécaniques de l'électrolyte polymère obtenu après polymérisation et/ou réticulation. Par exemple, la composition selon

20 l'invention pourra éventuellement comprendre de la silice traitée, de l'alumine traitée ou des résines polyorganosiloxanes.

Un autre objet de l'invention est une batterie comprenant l'électrolyte polymère obtenu par polymérisation et/ou réticulation décrit ci-dessus, placé entre

25 une anode et une cathode. D'une manière avantageuse, au moins un des constituants de la cathode est choisi parmi le groupe constitué des entités suivantes :

lithium métallique, alliages de lithium, matériaux inorganiques comprenant des insertions de lithium et matériaux carbonatés comprenant des insertions de

30 lithium.

L'application de ces batteries est particulièrement adaptée pour les domaines de stockage de l'électricité suivants : les alimentations de secours pour les systèmes industriels et de télécommunication, les alimentations secondaires des équipements portables; les batteries pour applications satellites

35 géostationnaires et les batteries pour véhicule électrique et hybride.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif et ils ne peuvent être considérés comme une limite de la portée de l'invention.

EXEMPLES

Exemple 1 : Préparation d' organohydrogénopolysiloxanes de type POS (A)5 a) Préparation de l'organohydrogénopolysiloxane POS (A1)

Dans un réacteur pentacol de 1 litre muni d'un réfrigérant, d'une agitation mécanique, d'une sonde thermomètre et sous ciel d'argon, on introduit :

- 10 - 247.5 g (3.91 moles de SiH) d'une huile à motif SiH de structure suivante (V) :



- 289.65 g (0.978 moles) d'octaméthyltétracyclosiloxane (D₄) ; et
- 12.65 g d'une huile hexaméthylidisiloxane de formule (VI) suivante :



15 On rajoute ensuite 2.8 g (soit 0.5 % en poids de la masse réactionnelle) d'un catalyseur à base d'acide chlorhydrique sur support (Tonsil). La masse réactionnelle est portée à 80°C et on laisse la réaction se poursuivre pendant 7 heures.

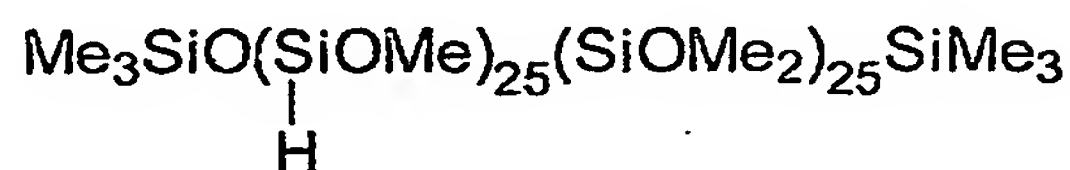
La détermination de l'extrait sec permet de suivre l'évolution de la réaction.

durée	Taux de volatils (1 g, 150°C, 30')
5'	40.05
2 h30	82.3
7 h	87.9
7 h 30	87.9

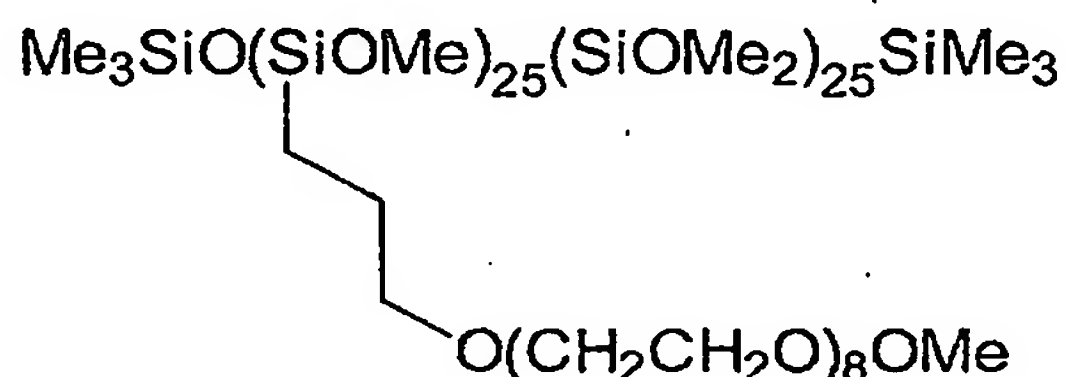
20

La stabilité de l'extrait sec indique que l'équilibre est atteint et que la réaction est terminée. La masse réactionnelle est ensuite filtrée sous pression pour éliminer le catalyseur. On recueille ainsi 543.2 g d'une huile limpide incolore. La masse réactionnelle est ensuite chauffée à 170°C puis mise sous vide pour
25 éliminer les volatils (5 mbars pendant 5 heures). On obtient finalement 457.6 g

d'une huile limpide et incolore titrant 7.06 moles de motifs SiH /Kg. L'analyse RMN ^1H et ^{29}Si confirmant la structure (VII) suivante:

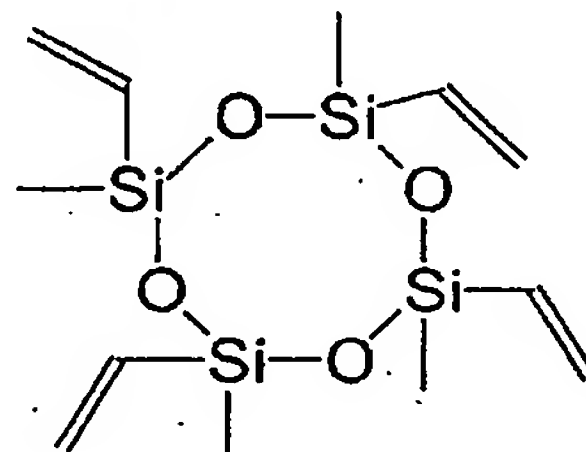


5 Puis, dans un réacteur pentacol de 1 litre muni d'un réfrigérant, d'une ampoule de
coulée, d'une agitation mécanique, d'une sonde thermomètre et sous ciel d'argon, on
introduit 388.6 g (0.916 moles de motifs allyle) d'allylpolyéther de référence MA 300 (par
la société NOF) et 48.8 mg de catalyseur de Karstedt titrant 10 % en poids de platine. Le
milieu réactionnel est porté à 90°C et mis sous agitation. Puis, on coule en 3 h30 sur le
10 milieu réactionnel 100 g de l'huile à fonction SiH (VII) (0,706 mole de fonction SiH). En fin
de coulée le taux de transformation des motifs SiH dosés par gazométrie est de 98.5 %.
Au bout de 23 h le taux de transformation est de 100% et la masse réactionnelle est
refroidie. On recueille ainsi 470.1 g d'un mélange de viscosité égale à 227.3 cps à 25°C :
composé de l'huile intermédiaire POS (A-i) de structure suivante (VIII) :



15 et de l'excès de polyéther sous forme libre ou isomérisé.

Puis, dans un réacteur pentacol de 1 litre muni d'un réfrigérant, d'une ampoule de coulée, d'une agitation mécanique, d'une sonde thermomètre et sous ciel d'argon, on introduit 470.1 g de cette huile POS (A-i) et 71 g (0.167moles) de tétraméthyltétravinyldicyclotétrasiloxane de formule (IX) suivante :



On rajoute ensuite 2.76 g (soit 0.5 % en poids de la masse réactionnelle) d'un catalyseur à base d'acide chlorhydrique sur support (Tonsil). La masse

réactionnelle est portée à 80°C et on laisse la réaction se poursuivre pendant 5 jours.

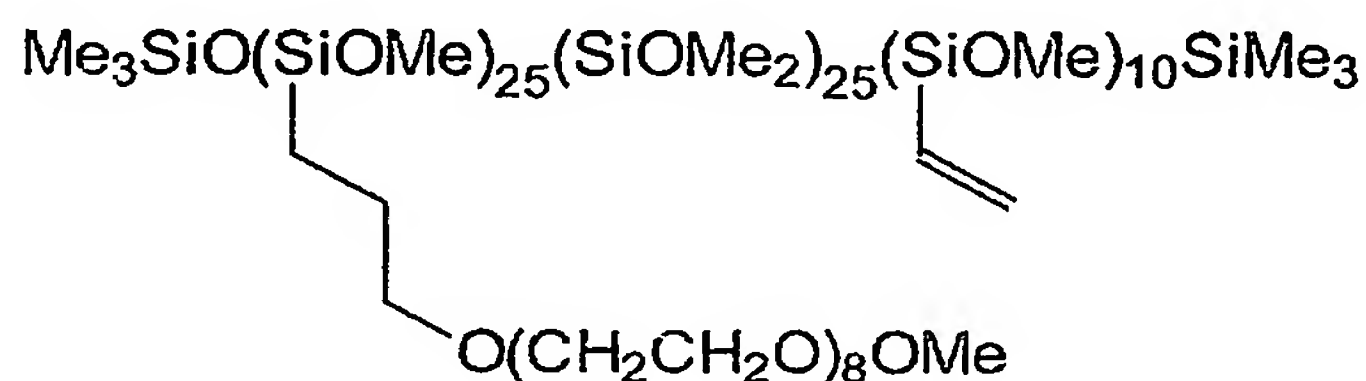
L'évolution de la viscosité permet de suivre le déroulement de la réaction.

durée	Nature	Viscosité (cps à 25°C)
Initial	huile polyéther seule	227.3
Initial	mélange réactionnel	154.4
29 h	mélange réactionnel	214.8
30 h	mélange réactionnel	207.9
120 h	mélange réactionnel	208.9

5

La stabilité de la viscosité indique l'atteinte de l'équilibre. La masse réactionnelle est ensuite filtrée sous pression pour éliminer le catalyseur. On recueille ainsi 422.9 g d'une huile de couleur brun foncé. La masse réactionnelle est ensuite dévolatilisée afin d'éliminer les volatils résultants de la réaction de redistribution (130°C sous 3 mbars pendant 5 heures puis à 160°C sous 3 mbars pendant 5 heures). On recueille après refroidissement 359.6 g d'une huile de couleur brun foncé. Le dosage des fonctions vinyliques par éthoxylation indique une teneur de 1.9 % poids (exprimé en masse 27 g) de fonctions vinyliques. Les analyses RMN ^1H et ^{29}Si confirment la structure finale POS (A1) :

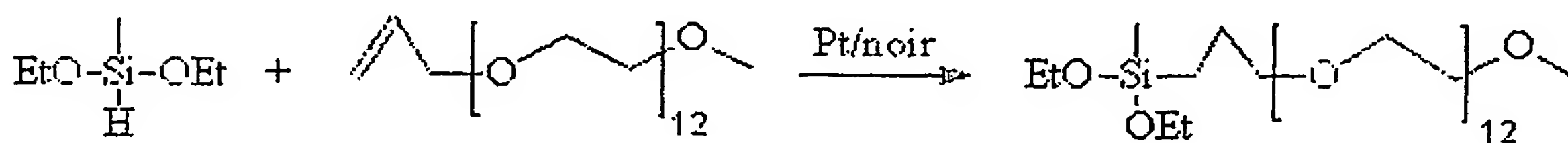
15

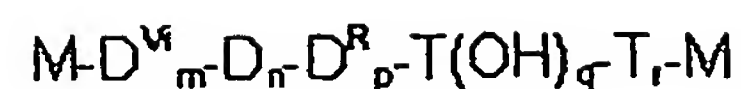
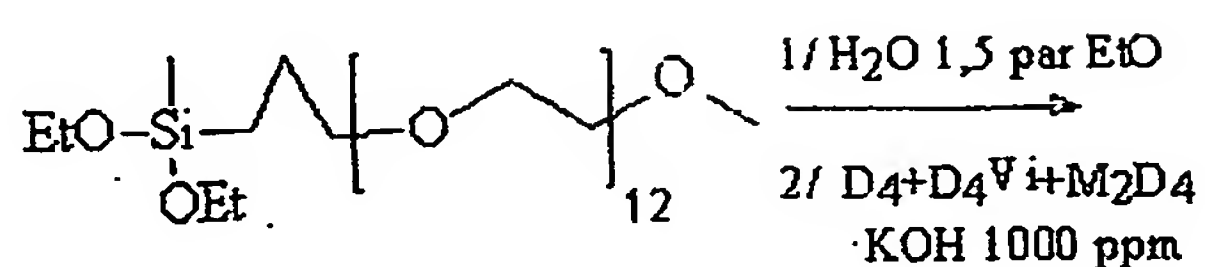


b) Préparation de l'organohydrogénopolysiloxane POS (A2) - schéma réactionnel :

20

1^{ère} étape



2^{ème} étape

POS (A2)

Mode opératoire 1^{ère} étape

5

Dans un réacteur de 1L muni d'une agitation de type impeller, d'un réfrigérant suivi d'un bulleur et d'une contre pôle (contenant la sonde de température), sont ajoutés dans le réacteur 150g de xylène et 1,2 g de Platine sur noir (soit 100 ppm par rapport à la masse réactionnelle). Le milieu réactionnel est ensuite porté à 80°C.

10

Une co-coulée du silane préalablement distillé (81,8g mole) et de l'allyloxypolyéther (218,2 g) est alors réalisée en 2 heures à l'aide de pompe péristaltiques. Cette réaction est effectuée à environ 80°C sous ciel d'azote et sous agitation mécanique. La réaction est terminée lorsque le taux de transformation des SiH souhaité (80%) est atteint, le chauffage et l'agitation sont alors arrêtés.

15

Une filtration est alors réalisée dans un filtre en aluminium équipé d'une membrane en cellulose recouverte de terre diatomée sous pression d'azote. Puis la distillation des volatils est effectuée sous pression réduite (environ 5 mBars) et à 150°C. On obtient 217,3 g de produit.

20

Mode opératoire 2^{ème} étape

Motifs : $M = (\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$; $D = (\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$, $D^{\text{Vi}} = (\text{CH}_3)\text{Si}(\text{vinyl})\text{O}_{2/2}$,

$D(\text{OR}) = (\text{Me}_2)\text{Si}(\text{OR})\text{O}_{1/2}$

25

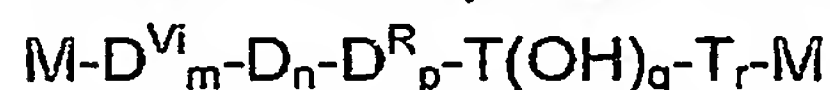
Dans un tricol de 500 mL muni d'une agitation mécanique et d'une colonne de distillation, on introduit dans le réacteur 208,4g du silane fonctionnalisé par la fonction éther de polyoxyéthylène, obtenu au cours de la 1^{ère} étape, et 10,3g d'eau déminéralisée. L'éthanol ainsi formé est aussitôt distillé. Une fois l'hydrolyse terminée, on procède à la redistribution en ajoutant 26,7g d'octaméthylcyclotétrasiloxane (D_4), 8,8g d'une huile MD_4M , 48,9g de tétraméthyltétravinyldcyclotétrasiloxane (D_4^{Vi}) et 0,32g de potasse sous forme solide (soit 1000 ppm).

30

Le milieu réactionnel est alors porté à 100°C pendant 24 heures sous ciel d'argon. Le produit est alors neutralisé par 1,9g d'ester silylé d'acide phosphorique à 15% pendant 1 heure. Une élimination des volatils est ensuite effectuée sous pression réduite de 5mbar et à 100°C. On obtient 258,4 g de produit POS (A2) présentant les répartitions en masse suivantes :

Mn pst	1310
Mw pst	2900

La structure du produit est caractérisée en RMN :



avec $R = (\text{CH}_2)_3-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_x-\text{OCH}_3$ (les bouts de chaînes sont à 60% M et à 40% D(OR)).

	m	n	p	q	r	x
POS (A2)	20	16,2	10,4	0	0	12

Exemple 2 : préparation des électrolytes polymères E1 et E2:

15 $M' = (\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$

On prépare les compositions selon l'invention en mélangeant au moyen d'une turbine:

- une quantité variable d'un POS (A) préparé selon l'exemple 1,
- une quantité variable de sel LiTFSi (LiTFSi = lithium bistrifluorométhanesulfonamide),
- une quantité variable d'une huile M'M' POS (B) de manière à avoir un ratio H/vinyl = 1, et
- 100 ppm de platine de Karstedt.

25 La réticulation est effectuée par activation thermique Lorsque la réaction est complète, on refroidit et on récupère les électrolytes polymères solides E1 et E2 sous forme de film.

Exemple 3 : Mesure de la conductivité ionique des l'électrolyte E1 et E2.

30 Les mesures de conductivité ionique des électrolytes E1 et E2 réticulés selon l'exemple 2 ainsi que leurs évolutions avec la température ont été réalisées via l'utilisation de la technique de spectrométrie d'impédance complexe, technique

permettant de déterminer les grandeurs caractéristiques de systèmes conducteurs telles leur résistance ou leur capacité.

Le film d'électrolyte solide est inséré et maintenu fixe entre deux électrodes en acier inox, le tout constituant la cellule de mesure principale. Ce dispositif expérimental est positionné à l'intérieur d'une étuve permettant un balayage en températures compris entre -20 et $+80^{\circ}\text{C}$. La cellule est reliée à un impédancemètre Hewlett Packard HD4192A couplé à un ordinateur pour l'enregistrement des données. La cellule est soumise à une tension sinusoïdale de 100 mV crête à crête dans un domaine de fréquences allant de $5 \cdot 10^{-3}\text{ Hz}$ à 13 MHz . Pour chaque échantillon, la mesure est réalisée après $\frac{3}{4}$ d'heure de maintien à la température de consigne

Dans ces conditions, les conductivités ioniques des électrolytes E1 et E2 à 25°C , telles que mesurées par la méthode d'impédance complexe sont comprises entre 10^{-4} et $5 \cdot 10^{-6}\text{ Siemens/cm}$.

REVENDEICATIONS

1.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie comprenant :

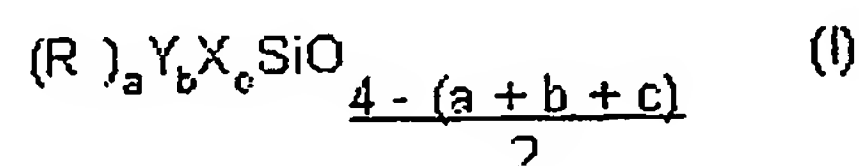
- 5 a) au moins un au moins un polyorganosiloxane (POS) (A) présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles, en C2-C6 liés au silicium et au moins un groupement directement lié à un atome de silicium comprenant une fonction éther de polyoxyalkylène (Poa);
- 10 b) au moins un polyorganosiloxane (POS) (B) présentant, par molécule, au moins deux atomes d'hydrogène liés au silicium ;
- c) une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur d'hydrosilylation (C) ; et
- d) au moins un sel électrolyte (D).

15 2.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon la revendication 1 caractérisée en ce que les proportions des POS (A) et POS (B) sont telles que le rapport du nombre des atomes d'hydrogène liés au silicium dans le POS (B) sur le nombre de radicaux alcényles apportés par le POS (A) est compris entre 0,4 et 10.

20 3.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que la fonction éther de polyoxyalkylène (Poa) du (POS) (A) est de type éther de polyoxyéthylène et/ou éther de polyoxypropylène.

25 4.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le POS (A) est un POS multifonctionnel comprenant :

- a) par molécule au moins deux fonctions alcényles ;
- 30 b) au moins deux motifs semblables ou différents de formule (I) :



dans laquelle :

- les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbones, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 8 atomes de carbone, un radical alkoxyle et un radical phényle;

- les symboles Y, identiques ou différents, représentent chacun un groupement R^1 -Poa où le symbole R^1 représente un radical comprenant de 2 à 50 atomes de carbone et le symbole Poa représente un groupement de type éther polyoxyalkylène, de préférence éther de polyoxyéthylène et/ou éther de polyoxypropylène;
 - les symboles X, identiques ou différents, représentent chacun une fonction alcényles, en C2-C6 liés au silicium, de préférence vinyle ou allyle ;
 - les symboles a et b sont des nombres, identiques ou différents, choisis parmi les valeurs 0, 1, 2 et 3
 - le symbole c est 0 ou 1 ; et
 - la somme $a+b+c$ étant différente de zéro et ≤ 3 ; et
- c) éventuellement au moins un motif siloxyle de formule $R_kSiO_{(4-k)/2}$, le symbole R ayant la même définition que ci-dessus et k est un nombre compris entre 1 et 3.

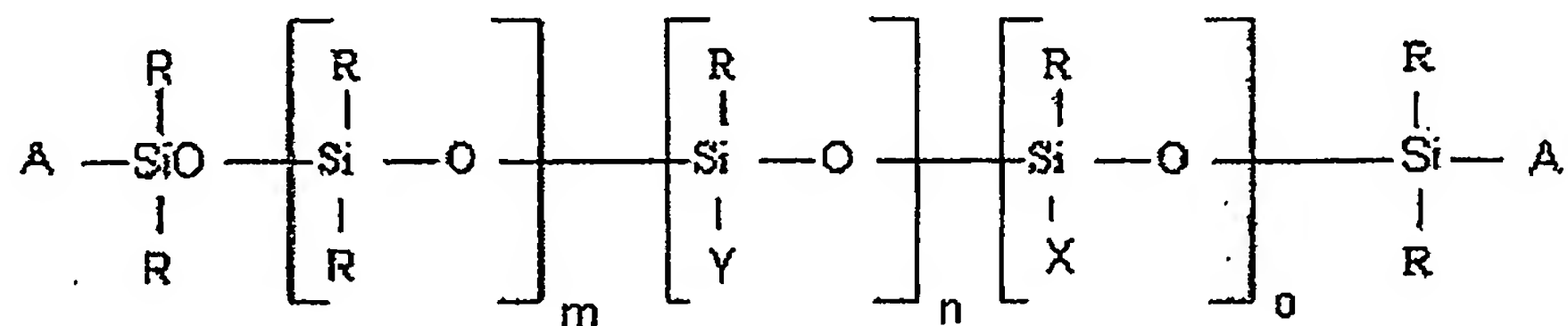
15

5.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon la revendication 4 caractérisée en ce que les groupements $(-R^1-Poa)$ sont choisis parmi les groupements suivants :

- $(CH_2)_3-O-(CH_2CH_2-O)_m-CH_3$; $-(CH_2)_2-O-(CH_2CH_2-O)_m-CH_3$;
 20 - $(CH_2)_3-O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_m-CH_3$ et $-(CH_2)_2-O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_m-CH_3$
 avec $m \leq 14$ et de préférence compris entre 6 et 12.

- 6.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le POS (A) est un copolymère essentiellement linéaire statistique, séquencé ou à bloc, de formule générale moyenne (II) suivante :

25



et pouvant éventuellement comporter des motifs de formule $RSiO_{3/2}$ (T) formule dans laquelle :

- les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbones, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 8 atomes de carbone, un radical alkoxyle et un radical phényle ;
- les symboles Y, identiques ou différents, représentent chacun un groupement R^1 -Poa où le symbole R^1 représente un radical comprenant de

35

2 à 50 atomes de carbone et le symbole Poa représente un groupement de type éther de polyoxyalkylène, de préférence éther de polyoxyéthylène et/ou éther de polyoxypropylène ;

- les symboles X, identiques ou différents, représentent chacun une fonction alcényles, en C2-C6 liés au silicium, de préférence vinyle ou allyle ;
- les symboles A, identiques ou différents, représentent chacun un symbole R, un symbole X ou un symbole Y, lesdits symboles ont les mêmes définitions que ci-dessus ;
- m est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 0 ;
- n est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 1 ; et
- o est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 2.

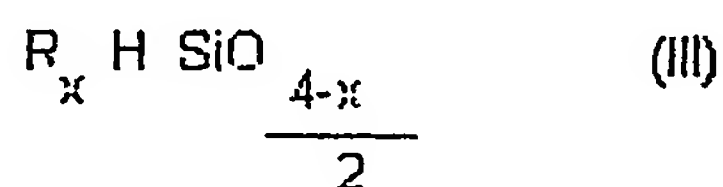
7.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon la revendication 6 caractérisée en ce que :

- m est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égale à 200 ;
- n est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égale à 200 ; et
- o est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 2 et inférieur ou égale à 200.

8.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications 6 ou 7 caractérisée en ce que le nombre de motif portant la fonction alcényle X est choisi de manière à ce que les fonctions alcényles X représentent une teneur exprimée en % par rapport au poids total du POS (A) comprise entre 0,5 et 5 %.

9.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que le POS (B) comprend:

a) au moins deux motifs semblables ou différents de formule (III)



formule dans laquelle :

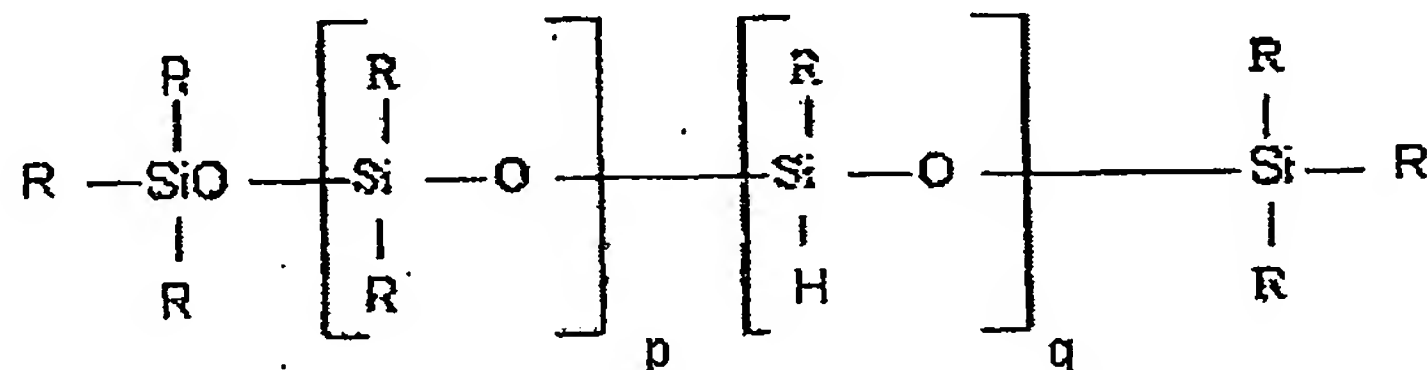
- les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un

groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbones, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 8 atomes de carbone, et un radical phényle ; et

- x est un nombre compris entre 1 et 3 inclus ; et

- 5 b) éventuellement au moins un motif siloxyle de formule $R_kSiO_{(4-k)/2}$, le symbole R ayant la même définition que ci-dessus et k est un nombre compris entre 1 et 3.

10 10.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon les revendications 1 à 5 ou 9 caractérisée en ce que le POS (B) est un copolymère essentiellement linéaire statistique, séquencé ou à bloc, de formule générale moyenne (IV) suivante :



15 formule dans laquelle :

- les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un hydrogène, un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbones, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 8 atomes de carbone, et un radical phényle ;
- 20 - p est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 0 ; et
- q est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 2 et pouvant éventuellement être égal à 0, avec comme condition que lorsque q=0 alors les deux groupements M terminaux sont porteurs d'un hydrogène directement lié à l'atome de silicium.

25

11.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le sel électrolyte (D) est constitué :

- d'un cation choisi parmi le groupe constitué par les entités suivantes : les cations métalliques, les ions ammoniums, les ions amidiniums et les ions guanidiums ; et
- 30 - d'un anion choisi parmi le groupe constitué par les entités suivantes : les ions chlorures, les ions bromures, les ions iodures, les ions perchlorates, les ions thiocyanates, les ions tétrafluoroborates, les ions nitrates, AsF_6^- ,

PF₆⁻, les ions stéarylsulfonates, les ions trifluorométhanesulfonates, les ions octylsulfonates, les ions dodécylbenzènesulfonates, R⁴SO₃⁻, (R⁴SO₂) (R⁵SO₂)N⁻ et (R⁴SO₂) (R⁵SO₂) (R⁶SO₂)C⁻, dans chaque formule les radicaux R⁴, R⁵ et R⁶ sont identiques ou différents et représentent des groupements électro-attracteurs.

12.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon la revendication 11 caractérisée en ce que les radicaux R⁴, R⁵ et R⁶ sont des groupement électro-attracteurs de type perfluoroaryle ou perfluoroalkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone.

13.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon la revendication 11 caractérisée en ce que le sel électrolyte (D) comprend un cation métallique choisi parmi les métaux alcalins et alcalino-terreux des groupes 1 et 2 de la classification périodique [Chem. & Eng. News, vol 63, n°5, 26 du 4 Février 1985].

14.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon la revendication 13 caractérisée en ce que le sel électrolyte (D) comprend un cation métallique de type lithium.

15.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon la revendication 14 caractérisée en ce que la quantité du sel électrolyte (D) est déterminée de manière à ce que le ratio molaire O/Li soit compris entre 15 et 40 et de préférence égal à 25.

16.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications 1, 14 ou 15 caractérisée en ce que le sel électrolyte (D) est choisi parmi le groupe constitué par les composés suivants :
LiClO₄, LiBF₄, LiPF₆, LiAsF₆, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂, Li(C₂F₅SO₂)₂ et un mélange de ces composés.

17.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon la revendication 11 caractérisée en ce que le cation métallique est choisi parmi les métaux de transition.

18.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon la revendication 17 caractérisée en ce que le cation métallique est choisi parmi le groupe constitué du manganèse, fer, cobalt, nickel, cuivre, zinc, calcium, manganèse et argent.

5

19.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend un électrolyte organique (E).

10

20.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon la revendication 19 caractérisée en ce que l'électrolyte organique (E) est choisi parmi le groupe constitué des composés suivants :

15

carbonate de propylène, carbonate d'éthylène, carbonate de diéthyle, carbonate de diméthyle, carbonate d'éthylméthyle, γ -butyrolactone, 1,3-dioxolane, diméthoxyéthane, tétrahydrofurane, diméthyl sulfoxyde et polyéthylèneglycol diméthyléther.

20

21.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le catalyseur d'hydrosilylation (C) est à base de platine.

25

22.- Un électrolyte polymère pour batterie obtenu par polymérisation et/ou réticulation par voie de polyaddition, éventuellement activée thermiquement, d'une composition polymérisable et/ou réticulable selon l'une des revendications 1 à 21.

30

23.- Une batterie polymère comprenant un électrolyte polymère selon la revendication 22 disposé entre une anode et une cathode.

35

24.- Une batterie polymère selon la revendication 23 caractérisée en ce qu'au moins un des constituants de la cathode est choisi parmi le groupe constitué des composés suivants :
lithium métallique, alliages de lithium, matériaux inorganiques comprenant des insertions de lithium et matériaux carbonatés comprenant des insertions de lithium.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75300 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260399

Vos références pour ce dossier (facultatif)		R 03037	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03 04157	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Composition polymérisable et/ou réticulable par voie SiH/SiVi pour électrolyte de batterie.			
LE(S) DEMANDEUR(S) : RHODIA CHIMIE SA 26, quai Alphonse le Gallo 92512 BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		GAMBUT	
Prénoms		Lucile	
Adresse	Rue	16, rue des Tuiliers	
	Code postal et ville	69003	LYON
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		GEORGE	
Prénoms		Catherine	
Adresse	Rue	2 bis, rue des Mourrons	
	Code postal et ville	69290	SAINT GENIS LES OLLIERES
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		VERGELATI	
Prénoms		Caroll	
Adresse	Rue	Lieu-dit "Villeneuve"	
	Code postal et ville	38118	SAINT BAUDILLE DE LA TOUR
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) 13/06/03 Boualem MEKKI Direction de la Propriété Industrielle			

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

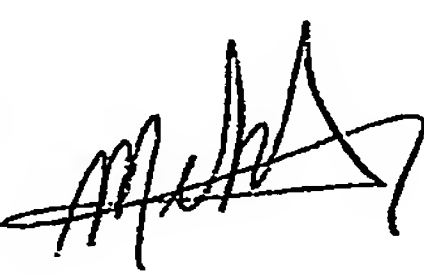
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 2.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 2608

Vos références pour ce dossier (facultatif)		R 03037	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03 04157	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Composition polymérisable et/ou réticulable par voie SiH/SiVi pour électrolyte de batterie.			
LE(S) DEMANDEUR(S) : RHODIA CHIMIE SA 26, quai Alphonse le Gallo 92512 BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		PUJOL	
Prénoms		Jean-Marc	
Adresse	Rue	60, rue de Genève - n°9	
	Code postal et ville	69140	
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) 13/06/03 Boualem MEKKI Direction de la Propriété Industrielle			

PCT/FR2004/000709

